

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-123860
(P2000-123860A)

(43)公開日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト [®] (参考)
H 01 M 10/38		H 01 M 10/38	5 H 02 2
2/30		2/30	D 5 H 02 3
2/36	1 0 1	2/36	1 0 1 H 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-290832

(22)出願日 平成10年10月13日 (1998.10.13)

(71)出願人 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(72)発明者 根本 宏
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(72)発明者 鬼頭 實信
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(74)代理人 100088616
弁理士 渡邊 一平

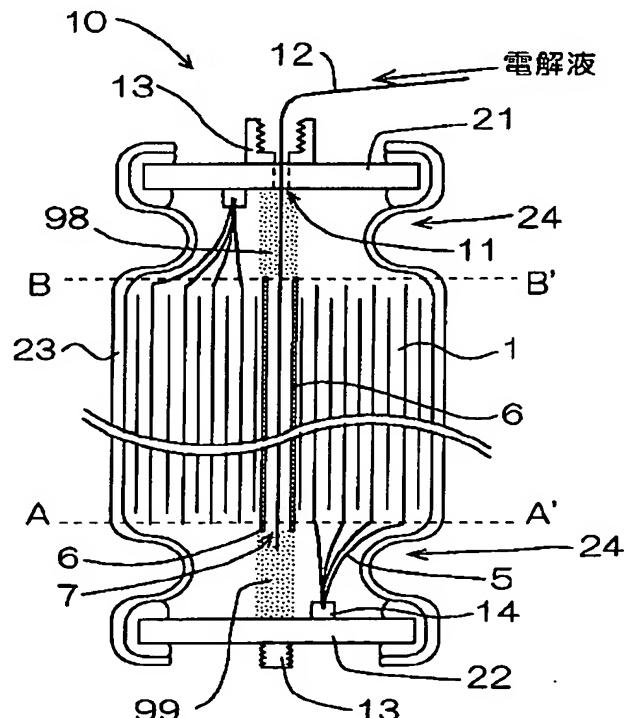
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池の電解液充填方法および電極端子構造

(57)【要約】

【課題】 電解液の注入と不必要的電解液の排出、ならびに電池の封止を容易に行うことを可能とすることにより、生産工程の簡素化と生産コストの低減、並びにエネルギー密度の向上に寄与するリチウム二次電池の電解液充填方法および電極端子構造を提供する。

【解決手段】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯6外周に捲回してなる内部電極体1に電解液を含浸してなるリチウム二次電池10の電解液充填方法である。電池10の一端面における巻芯6の貫通孔7の外延上にあたる位置に設けられた電解液注入口11、もしくは電池10の一端面における巻芯6の貫通孔7の外延上にあたる位置に外部端子13と一体的に形成された電解液注入口11と、貫通孔7を通して、電解液注入用ノズル12の先端を浅くとも対向する他端側における内部電極体1の端面の位置A A'にまで挿入した後に、電解液を少なくとも内部電極体1が浸漬されるB B'まで注入し、その後に電池10内に残留する余剰電解液を電解液排出用ノズル12を用いて外部へ排出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に電解液を含浸してなるリチウム二次電池の電解液充填方法であって、電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に設けられた電解液注入口、もしくは電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に外部端子と一体的に形成された電解液注入口と、当該貫通孔を通して、電解液注入用ノズルの先端を浅くとも対向する他端側における当該内部電極体の端面の位置にまで挿入した後に、電解液を少なくとも当該内部電極体が浸漬されるまで注入し、その後に電池内に残留する余剰電解液を電解液排出用ノズルを用いて外部へ排出することを特徴とするリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項2】 当該電解液注入口が電池の一端面の中央部に設けられ、および／または当該巻芯が電池の中央に配置されている電池に適用されることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項3】 当該電解液注入用ノズルと当該電解液排出用ノズルを1つのノズルで兼用して用いることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項4】 当該電解液注入用ノズルまたは当該電解液排出用ノズルの先端を電池他端にまで挿入し、当該電解液の注入または排出を行うことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項5】 当該電池他端の内側中央部に窪み部が設けられ、もしくは当該電池他端の中央部が外側に凸状に形成されることで窪み部が設けられ、当該窪み部に残留する当該余剰電解液を、当該電解液排出用ノズルを用いて排出することを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項6】 当該余剰電解液の排出後に、当該電解液注入口が外部からネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填により閉塞することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項7】 電池ケースの胴体部材としてパイプが用いられ、蓋が当該パイプの両端を閉塞するように、当該パイプの端部をかしめ加工して電池が封止された後に、当該電解液の注入／排出を行うことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項8】 2 A h以上の電池容量を有する電池に適用されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電解液充填方法。

【請求項9】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に電解液を含浸してなるリチウム二次電池の電極端子構造であって、

電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に電解液注入口が設けられ、もしくは電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に外部端子と一体的に電解液注入口が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池の電極端子構造。

【請求項10】 当該電解液注入口が電池の一端面の中央部に設けられ、および／または当該巻芯が電池の中央に配置されていることを特徴とする請求項9記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

10 【請求項11】 当該電解液注入口が、外部からネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填により閉塞することが可能であることを特徴とする請求項9または10記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

【請求項12】 1以上の内部端子と、当該内部端子に接続されるタブが、当該内部電極体の巻芯を当該巻芯の軸方向に外延した領域に掛かることなく配設されていることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

20 【請求項13】 当該電解液注入口が形成されていない電池の端面の内側中央部に窪み部が形成され、もしくは当該端面の中央部が外側に凸状に形成されることで窪み部が設けられていることを特徴とする請求項9～12のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

【請求項14】 胴体部材としてパイプを用い、蓋が当該パイプの両端を閉塞するように当該パイプの端部をかしめ加工して形成される電池ケースが用いられていることを特徴とする請求項9～13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

30 【請求項15】 2 A h以上の電池容量を有する電池に適用されることを特徴とする請求項9～14のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の電極端子構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解液の注入と不必要的電解液の排出、ならびに電池の封止を容易に行うこと可能とすることにより、生産工程の簡素化と生産コストの低減ならびにエネルギー密度の向上に寄与するリチウム二次電池の電解液充填方法および電極端子構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、VTR、ノート型コンピュータ等の携帯型電子機器の小型軽量化が加速度的に進行しており、その電源用電池としては、正極活性物質にリチウム遷移金属複合酸化物を、負極活性物質に炭素質材料を、電解液にLiイオン電解質を有機溶媒に溶解した有機電解液を用いた二次電池が用いられるようになってきている。

【0003】 このような電池は、一般的にリチウム二次電池、もしくはリチウムイオン電池と称せられてお

り、エネルギー密度が大きく、また単電池電圧も約4V程度と高い特徴を有することから、前記携帯型電子機器のみならず、最近の環境問題を背景に、低公害車として積極的な一般への普及が図られている電気自動車(EV)あるいはハイブリッド電気自動車(HEV)のモータ駆動電源としても注目を集めている。

【0004】リチウム二次電池には、電池反応を行う部分である内部電極体として種々の形態があり、コイン型電池では正極板と負極板でセパレータを挟んだサンドイッチ型の内部電極体が用いられる。ここで、正極板および負極板は、それぞれ正極材料および負極材料をプレス成形等により板状(コイン状)に成形したものが好適に用いられる。

【0005】また、円筒形のリチウム二次電池にあつては、一般的に図8に示すような、集電用のタブ5が取り付けられた正極板2と負極板3とを互いに接触しないようにセパレータ4を介して中空円筒状の巻芯6の外周に捲回した捲回型内部電極体1が用いられる。なお、上述した正極板2と負極板3を小面積に切断して複数枚用意し、これらをセパレータ4を介して交互に積層した積層型の内部電極体も提案されている。

【0006】さて、内部電極体として上記いずれの構造を採用した場合であっても、これらの内部電極体には電解液を含浸させる必要がある。ここで、電解液としては、有機溶媒にリチウム電解質を溶解した非水系電解液(以下、単に「電解液」という。)ものが用いられ、例えば、コイン型電池では、電池ケース内に内部電極体を載置した後に、真空雰囲気下で定量ポンプ等を用いて一定量の電解液を注入し、電池ケースを封止することで電解液を充填する手法が採られている。また、捲回型内部電極体を用いた場合であっても、小容量電池、例えば一般的な18650(直径18mmφ、長さ65mm)円筒型電池においては、同様の手法が用いられている。

【0007】しかしながら、電解液は一般に高価であり、電池部材コストにおいて電解液が占める割合は低いものではない。にもかかわらず、これら小容量電池においてこのような電解液の充填方法が採られる理由としては、小容量電池においては、電池内部に内部電極体が占有しないために余分な電解液(以下、「余剰電解液」という。)が充填される空間の絶対値が小さい為、このような小空間に充填された電解液のコストが高くないことや、小容量電池においては、電池反応部面積も小さく、必要最小限の電解液量を充填すれば所定の電池特性が得られること、また、余剰電解液を回収する工程を導入することが却って生産コストを引き上げることにつながること等が挙げられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】EV等へ採用される大容量電池においては、内部電極体として捲回型または積層型が用いられるが、大容量化に伴って自然に電池自

体が大型化する。この場合、図8に示した捲回型内部電極体1を用いた場合には、電池の両端もしくは片端において集電用のタブ5を収容する空間が広くなり、また、一般的に巻芯6は中空円筒形であるので、これらの空間の絶対容積が大きくなる。従って、このような大容量電池において、上述した小容量電池と同様の手法により電解液を充填していたのでは、高価な電解液を無駄に使用して製品コストを引き上げるのみならず、微小ではあるが、電池のエネルギー密度を低下させることとなる。さらに、内部電極体以外の金属部材や電池ケースのシール材等が常に電解液と接触している状態は、電解液の漏洩や各部材の腐食等、耐久性の点から決して好ましいとは言えない。

【0009】また、電池反応面積が広い大型の内部電極体の内部には、十分に電解液を含浸させる必要があり、これが不十分な場合には、所望の電池性能を得ることができなくなるのみならず、個々の電池特性が大きくばらつくこととなる。従って、大容量電池においては、真空雰囲気で内部電極体を過剰な電解液に浸して十分に含浸処理を行った後、余剰電解液を除去することが好ましい。

【0010】そこで大容量電池において、電解液の充填を小容量電池と同様の方法を用いて行う場合には、例えば図7に示すように、先ず一方の端部71が封止された電池70を、その封止された端部71を下側にしてグローブボックス等内に載置し、真空雰囲気とした後に、上部の解放された別の端部72から、定量ポンプ等で送られてくる電解液をノズル73等を用いて注入し、液面位置が下がらなくなるまで、都度、電解液を注入しつつ、所定時間ほど電解液の含浸処理を行う。次に、グローブボックス等内を不活性ガスでバージした後、電池70を逆さにして余剰電解液を排出し、最後に解放された端部72を封止する、といった手法が考えられる。

【0011】ところが、このような電池上部から電解液を注入する方法では、真空雰囲気下において、内部電極体の上部から主に電解液の含浸が始まるために、内部電極体下部において発生する気泡が電池上部から抜けにくくなり、真空雰囲気での保持時間が長くかかることとなる。この場合、電解液に揮発性の高い有機溶媒が単独で用いられている場合には、溶媒の蒸発によって電解質濃度が変化する問題が生ずる。また、揮発性有機溶媒が他の不揮発性溶媒等と混合して用いられている場合には、揮発性有機溶媒が優先的に蒸発することによって混合比にずれが生じ、同時に電解質濃度も変化する問題を招く。そして、これらいずれの場合においても、電解液の特性が発揮されないこととなる。

【0012】さらに、大容量電池の場合には、電池自体の形状が大きいために、グローブボックス等内で、電池の開放端を封止することは、封止装置のグローブボックス等内載置によるグローブボックス等の大型化、グロ

ープボックス等の大型化による真空度の低下や真空ポンプの大型化、パージガスの大量消費等、種々の問題を引き起こし、現実的ではない。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、その主目的は、特に大容量電池の作製方法における電解液の充填方法を簡素化し、その充填方法に適した電池の構造を提供することにある。すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に電解液を含浸してなるリチウム二次電池の電解液充填方法であって、電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に電解液注入口が設けられ、もしくは電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に外部端子と一体的に電解液注入口が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池の電極端子構造、が提供される。

【0014】 このような本発明の電解液充填方法は、電解液注入口が電池の一端面の中央部に設けられ、および／または巻芯が電池の中央に配置されている電池に電解液を充填する場合に好適に用いられる。また、電解液注入用ノズルと電解液排出用ノズルを1つのノズルで兼用して用いることが、電解液充填作業を簡単なものとする点から、好ましい。また、電解液注入用ノズルまたは電解液排出用ノズルの先端を電池の他端（底部）にまで挿入して電解液の注入または排出を行うと、余剰電解液をより多く排出することができ、好ましい。このとき、電池他端の内側中央部に窪み部が設けられ、もしくはこの電池他端の中央部が外側に凸状に形成されることで窪み部が設けられていると、この窪み部に余剰電解液が残留し易くなり、これを電解液排出用ノズルを用いて容易に排出することができるようになる。そして、余剰電解液の排出後に、電解液注入口を、外部からネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填により閉塞することができるようになる。すなわち、上述した通り、電解液注入用ノズルと電解液排出用ノズルを1つのノズルで兼用して用いることが、電池の作製工程簡素化の面から好ましい。

【0015】 さらに、電池ケースの胴体部材としてパイプを用い、蓋がパイプ両端を閉塞するように、パイプの端部をかしめ加工して電池を封止した後に、電解液の注入／排出を行うと、電池の作製工程を簡素化することができ、好ましい。なお、本発明の電解液充填方法は、2 A h 以上の電池容量を有する電池に好適に適用されるが、捲回型内部電極体を用いた従来の小型電池に適用することができることはいうまでもない。

【0016】 さらに、本発明によれば、上述した電解

液充填方法を容易に行うべく、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に電解液を含浸してなるリチウム二次電池の電極端子構造であって、電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に電解液注入口が設けられ、もしくは電池の一端面における当該巻芯の貫通孔の外延上にあたる位置に外部端子と一体的に電解液注入口が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池の電極端子構造、が提供される。

10 【0017】 この電極端子構造においては、電解液注入口は電池の一端面の中央部に設けられ、および／または巻芯が電池の中央に配置されていることが好ましい。また、電解液注入口が、外部からネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填により閉塞することができるようであることが好ましい。また、1以上の内部端子と、その内部端子に接続されるタブが、内部電極体の巻芯をその巻芯の軸方向（長さ方向）に外延した領域に掛かることなく配設されていること、すなわち、上述した通り、電解液注入口からは電解液注入用／排出用ノズルを出し入れする必要があるので、このノズルの出し入れの障害となる位置に内部端子とタブがあるようにすることが好ましい。

【0018】 さらに、電解液注入口が形成されていない別の電池端面の内側中央部に窪み部が形成され、もしくは、この電池端面の中央部が外側に凸状に形成されることで窪み部が設けられていると、この窪み部に余剰電解液が残留し易くなり、電解液排出用ノズルを用いて容易に排出することができるようになる。なお、本発明の電極端子構造は、胴体部材としてパイプを用い、かつ、蓋がパイプ両端を閉塞するように、パイプの端部をかしめ加工して形成された電池ケースを用いる場合に好適に用いられ、また2 A h 以上の電池容量を有する電池に好適に適用されるが、この電池容量未満の捲回型内部電極体を用いた電池に適用することを排除する理由はない。

【0019】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明がこれらの実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。本発明におけるリチウム二次電池においては、先に図8を引用して説明したように、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して、巻芯6の外周に捲回してなる内部電極体1に電解液を含浸する。ここで具体的には、正極板2はアルミニウム、チタン等、負極板3は銅、ニッケル等の金属箔を電極基板（集電体）とし、それぞれの電極基板の両面に電極活性物質を塗布して電極活性物質層を形成することにより作製される。また、タブ5は、正極板2と負極板3をセパレータ4とともに捲回する時点で、超音波溶接等の手段により電極基板の一辺に取り付けられる。このとき、1つのタブ5が正極板2と負極板3のそれぞれ一定面積から集電を行えるように、ほぼ等

間隔に配設されることが好ましく、タブ5の材質はタブ5が取り付けられる電極基板と同材質とされる場合が多い。巻芯6としては貫通孔（中空部分）7を有する筒状部材が好適に用いられる。

【0020】 正極板2の作製に使用される正極活物質は、特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウム（LiCoO₂）やニッケル酸リチウム（LiNiO₂）、マンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、アセチレンブラック等の炭素微粉末を導電助材として加えることが好ましい。一方、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や、人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。これらの各極の電極活物質はスラリー化され、それぞれの電極基板の両面へ塗布、固着されて電極板2・3が作製される。

【0021】 また、セパレータ4としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体1の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、リチウムイオンの移動すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0022】 電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）といった炭酸エスチル系のもの、プロピレンカーボネート（PC）やップチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としてのLiPF₆やLiBF₄等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいはLiClO₄といったリチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系の有機電解液が好適に用いられる。このような電解液は、電池ケース内に充填されるとともに、内部電極体1に含浸される。

【0023】 ここで、図1に本発明の電解液充填方法と電極端子構造の一形態を示す説明図を示す。ここで、電池10における電池ケースの胴体部材としてはパイプ23が用いられており、蓋21・22が、パイプ23の両端面を封止するように、パイプ23にかしめ加工が施されている。電池ケースをこのようなパイプ23と蓋21・22から構成すると、内部電極体1をパイプ23中に挿入し、パイプ23の所定位置に絞り加工部24を設けて内部電極体1の上下方向の移動を抑制し、さらに、タブ5を内部端子14へ接続し、蓋21・22によりバ

イブ23の両端を閉塞するといった作業を容易に行うことができ、好ましい。なお、内部端子14とは、内部電極体1からの電流の取り出しのために、タブ5を一時的に集合接続させる部材をいう。

【0024】 また、電池10の一端面の蓋21（この蓋21を上側とする。）における巻芯6の貫通孔7の外延上にあたる位置には、電解液注入口11が設けられている。このような構造とすることにより、電解液の注入や排出を行うノズル（以下、「ノズル」という。）12の先端を、電解液注入口11と貫通孔7を通して電池10の他端まで挿入することが可能となる。なお、1本のノズル12を用いて、電解液の注入と排出の両方を行うことが好ましいが、電解液注入用のノズルと、電解液排出用のノズルとを使い分けて用いても構わない。

【0025】 さて、電池10は、電解液を充填する際、グローブボックス等の雰囲気調整が可能な空間に載置される。上述した通り、電池10の両端は既に蓋21・22により封止されているので、電解液の充填が終了した後に電池10の端部封止を行う必要がなく、従つて、封止作業を行う装置等をグローブボックス等内に載置する必要がない。このため、グローブボックス等として、電池10の大きさに応じた小型のものを用いることができる。

【0026】 グローブボックス等内を真空ポンプを用いて真空雰囲気とすると、電池10には電解液注入口11が設けられているので、電池10の内部も当然に同じ真空雰囲気となる。ここでは真空中度を0.1 torr（13.3 Pa）程度より高真空の状態となるようにすることができる。

【0027】 この状態において、ノズル12の先端を、電解液注入口11を通して、次に巻芯6の貫通孔7を通して、浅くとも対向する他端（底部）側における内部電極体1の端面の位置、すなわち図1中の破線AA'で示される位置にまで挿入した後に、電解液を少なくとも内部電極体1が浸漬されるまで、すなわち図1中の破線BB'で示される位置まで注入する。ここで、ノズル12の先端を電池10内の最下部（蓋22）まで挿入すると、電解液の跳ねを抑え、確実に内部電極体1の底面側の端面から電解液の含浸を開始することができる。

【0028】 なお、電解液の含浸処理中は、電解液が沸騰しない程度の真空中度に保つことが好ましく、このときの真空中度は使用する電解液を構成する溶媒の物性に大きく依存する。また、ノズル12はグローブボックス等内を真空雰囲気とする前に予め電池10内に挿入しておいてよい。ノズル12の材質としては、電解液による腐食を受けない金属あるいは樹脂が用いられ、ノズル12はチューブやパイプ等を介してグローブボックス等外に置かれた電解液貯蔵タンクと接続され、定量ポンプ等を用いて電解液貯蔵タンクから電解液が送られる。当然に、ノズル12の根元やチューブあるいはパイプ等の途

中にはストップバルブ等が設けられる。

【0029】 このようにして電解液を電池10の下部から満たしていくことにより、電解液は内部電極体1において下部から上部へ向かって含浸し、内部電極体1内部から発生する気泡は、電解液の含浸していない空間を抜けることができるようになるため、電解液の含浸を効果的に行うことができるようになる。こうして、電解液の注入時間を短縮することができるようになる。この場合、電解液に揮発性の高い溶媒が含まれている場合であっても、その蒸発量が最小限に抑えられ、電解液特性の低下の回避が図られる。

【0030】 さて、通常、内部電極体は電池の中央に配置され、このとき内部電極体の巻芯は必然的に電池の中央に配置されることとなる。このため、円柱型の内部電極体1を用いた電池10の場合には、電解液注入口11は、図1中の電極端子構造に示されるように、外部端子13と電解液注入口11とが一体化されて電池10の一端面の蓋21の中央部に配設されることが、後述するように、電池10どうしの直列接続を容易とする点からも好ましい。なお、外部端子13とは、電池の電流を外部に取り出すために、電池10の外側に配設される部材であることは言うまでもない。

【0031】 また、図2の断面図は別の電極端子構造を表したものであるが、電解液注入口11が電池10の一端面の蓋21の中央部に形成されるとともに外部端子15が電解液注入口11を閉塞しない位置において蓋21に配設される構造としても構わない。

【0032】 一方、電池10の内部に着目すると、図1中に示されるように、内部端子14およびその内部端子14に接続されるタブ5は、巻芯6を巻芯6の軸方向(長さ方向)に外延した領域、すなわち、電解液注入口11から内部電極体1の巻芯6の上端に至る領域98、および巻芯6の下端から電池10の底部側の蓋22に至る領域99から外れた位置に配設されていることが好ましい。これは、上述した通り、電解液注入口11からノズル12を出し入れする必要があるので、このノズル12の出し入れの障害とならない位置に内部端子14とタブ5が配置されるようにすることが望ましいためである。なお、このような理由によれば、厳密には領域98・99は、貫通孔7をその軸方向に外延した領域であればよいが、領域98・99を上述のように広く取ることに問題はない。

【0033】 なお、内部端子14は、図1の電池10に示されるように、電池10の一方の端面に1箇所に限定して配設されるものではなく、図2に示されるように、電池10の一方の端面に2箇所設けてもよく、さらにこれ以上配設しても構わない。ここで、蓋21・22としては、金属部材が好適に用いられるので、この場合には内部端子14と外部端子13とは必然的に導通する。一方、蓋21・22として絶縁部材を用いた場合に

は、蓋21・22の外周を通して、あるいは蓋21・22に導通孔を設けること等により、内部端子14と外部端子13の電気的接続を行えばよい。

【0034】 ところで、本発明の電解液充填方法によれば、電解液注入口11以外は密閉された構造となっているために電解液の水位を従来のように目視で観察することは困難である。このため、電解液の総注入量は、先に図7を引用して説明したように、上部が開放された電池に電解液を注入した場合に、内部電極体が完全に電解液に浸されるときの最低水位となるだけの量を予め測定して決定しておけばよい。

【0035】 また、図3に示すように、電池10に設けられた正極、負極の各外部端子13間の交流インピーダンスをインピーダンスアナライザ41等を用いて測定することにより、電解液の含浸の終了を判断することができる。但し、この場合には、電解液として電解質を含まない有機溶媒のみからなる溶媒を用いる。このような溶媒を用いることによって、電解質が交流インピーダンスに及ぼす影響が排除され、交流インピーダンスが直接に溶媒の含浸面積を反映することとなる。

【0036】 図4は、この方法により、周波数100Hzにおいて、本発明による内部電極体の下部からの電解液充填方法と、従来の図7に示した上部からの電解液充填方法を用いた場合の電解液含浸時間と交流インピーダンスの変化との関係を調べた結果の一例である。ここで電解液含浸時間とは、真空雰囲気において電解液の注入を開始した後から真空雰囲気を保持する時間をいう。図4より、従来の電解液充填方法によれば、交流インピーダンスがある一定の値に低下するまで約2時間の電解液含浸時間を必要としていたのに対し、本発明の電解液充填方法によれば、同等の含浸処理を約30分で行うことができるようになる。こうして、電池の作製時間の短縮と電解液の特性の確保が図られる。なお、ここでは正極の電極基板として幅200mm、長さ3600mm、負極の電極基板として幅200mm、長さ4000mmの大きさのものを捲回して作製した内部電極体を、内径48mmの電池ケースに収容したものを用いている。

また、溶媒としては、ECとDECの等量混合溶媒を用いている。

【0037】 次に、電解液の含浸処理が終了した後、グローブボックス等内を窒素やアルゴンといった不活性ガスでバージし、その後に電池10内に残留する余剰電解液をノズル12を用いて外部へ排出する。このとき、貫通孔7内やタブ5の配置スペース等に充填された余剰電解液をより多く排出するため、ノズル12の先端は電池10内の底部にまで挿入されていることが好ましい。ここで、図5(a)の断面図に示すように、電池10の底部を形成する蓋22の内側中央部に窪み部31が設けられていると、この窪み部31に電解液が流れ込むようになるため、残留する余剰電解液をさらに多く排出

することができるようになる。なお、図5 (b) の断面図に示すように、蓋22をその中央部が外側へ凸となるように膨らませて、窪み部31を形成しても構わない。

【0038】 余剰電解液を排出した後に、グローブボックス等内で電解液注入口11を閉塞する。この閉塞作業が簡便な方法によって行うことができると、グローブボックス等として電池10の大きさに合わせた小型のものを用いることができ、前述した電池10の端部を封止するための装置を載置する必要がないことと併せて、設備費の低減とバージガスの使用量の低減を図ることができる。

【0039】 ここで、電解液注入口11は、外部からネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填といった簡便な封止方法により閉塞することが可能であることが好ましい。ネジ止めは、図1に示した外部端子13に電解液注入口11を閉塞するネジを埋め込む方法や、図6 (a) の断面図に示すように、電解液注入口11をネジ状に形成して、その形状に相補するネジ16で止めることで、容易に行うことができる。電解液注入口11が形成される蓋21が薄い場合には、図6 (b) の断面図に示すように、蓋21の片面または両面にネジを切った突起部17を設け、相補形状のネジ16で止めればよい。また、圧入は、図6 (c) の断面図に示すように、電解液注入口11に電池内側で径が小さくなるような僅かな勾配を設けて、その形状と嵌合する金属部品18等を圧入することで行うこともできる。さらに、シール材の充填は、樹脂等を用いて行うことが可能であり、電解液注入口11の開口面積が小さい場合には、金属ロウを極部加熱により溶融させて電解液注入口11を封止することも可能である。

【0040】 さて、こうして電解液注入口11が封止されると電池が完成するが、ここで、作製された電池の用途として、例えば、EVやHEV等のモータ駆動用を考える。この場合、モータ駆動のために100～200Vといった電圧が必要となるため、複数の電池を直列に接続する必要がある。そこで、図1中に示される電池10の電極端子構造のように、電池10の両端に正負各電極の外部端子13を別々に設け、かつ、これらの外部端子13を電池10の端面の中央に配設すると、電池間の接続が容易となり、好ましい。つまり、電解液注入口11は図1中の電極端子構造に示されるように、外部端子13と一体化されて形成されていることが好ましい。電解液注入口11が形成されていない電池10の他端の外部端子13を端面の中央に配設することには、何ら支障はない。

【0041】 以上、本発明の電解液充填方法およびこの電解液充填方法の実施を容易ならしめる電極端子構造について説明してきたが、本発明が上述した実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。例えば、上記実施の形態は断面略円形の巻芯を用いたもので

あるが、断面略楕円形、長円形等の巻芯を用いることには問題はなく、こうして得られる断面略楕円形、長円形等の内部電極体を収容した電池ケースにおいて、その巻芯の貫通孔の外延上に電解液注入口を設けることができるとは言うまでもない。つまり、本発明は、円柱型電池にのみ適用されるものではなく、貫通孔を有する巻芯を用いた電池全てに適用することができるものである。

【0042】 また、電池ケースについては、電池が小型化されれば、有底筒型容器に内部電極体を挿入して電池を組むことが容易となる。この場合にあっては、有底筒型容器の底の部分に、最初から窪み部を設けることが可能であり、本発明の電極端子構造を適用することができる。さらに、リチウム二次電池には、過充電や過放電時に電池内圧が上昇することによって起こり得る電池の破裂に対する安全機構として、放圧機構が電池端部に設けられることが一般的であるが、本発明の電極端子構造が、この放圧機構の配設に悪影響を及ぼさないことはいうまでもなく、例えば、図1記載の電池10においても、その蓋21・22に破裂溝を形成することができる。

【0043】 本発明の電解液充填方法および電極端子構造は、特に2Ah以上の比較的大きな容量を有する電池の作製に好適に適用されるが、捲回型内部電極体を用いたこれよりも小容量の電池にも適用することができるとはいうまでもない。

【0044】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池の電解液充填方法および電極端子構造は、電解液の充填を短時間で行うことができるようになるために、製造コストの低減と電解液の特性が安定ひいては電池特性の安定という顕著な効果を奏する。また、余剰電解液を排出して再利用することができるところからも製造コストの低減を図ることができる。さらに、余剰電解液が電池内残留量が低減されることから、電解液の漏洩や電池内に配設された各種の部品の電解液による腐食も防止することが可能となる。加えて、電解液注入後に不活性雰囲気下で電池ケースの端面を封止する必要が無いので、グローブボックス等の小型化等、設備費の低減や不活性ガスの消費量の低減が図られると共に、製造工程が簡素化される効果をも奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電解液充填方法と電極端子構造の一形態を示す説明図である。

【図2】 本発明の電極端子構造の別の形態を示す断面図である。

【図3】 電解液含浸時間測定方法の一例を示す説明図である。

【図4】 電解液含浸時間と交流インピーダンスの変化との関係を示すグラフである。

【図5】 本発明に好適に用いられる電池底部の蓋の一実施形態を示す断面図である。

【図6】 本発明に好適に用いられる電解液注入口の形態の一例を示す断面図である。

【図7】 従来法による電解液の充填方法の一例を示す説明図である。

【図8】 巻回型内部電極体の一般的な構造を示す斜視図である。

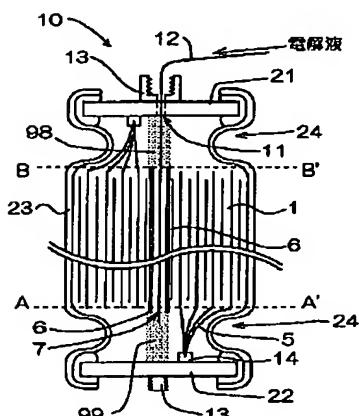
【符号の説明】

*

* 1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…タブ、6…巻芯、7…貫通孔、10…電池、11…電解液注入口、12…電解液注入用／排出用ノズル、13…外部端子、14…内部端子、15…外部端子、16…ネジ、17…突起部、18…金属部材、21…(上)蓋、22…(下)蓋、23…電池ケース、24…絞り加工部、31…窪み部、41…インピーダンスアナライザ、70…電池、71・72…端部、73…ノズル、98・99…巻芯の外延領域。

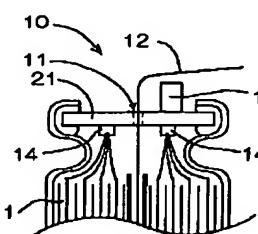
10

【図1】

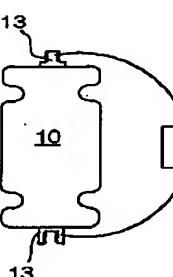


【図5】

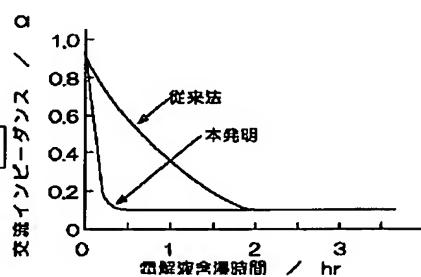
【図2】



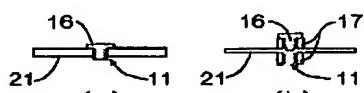
【図3】



【図4】



【図6】

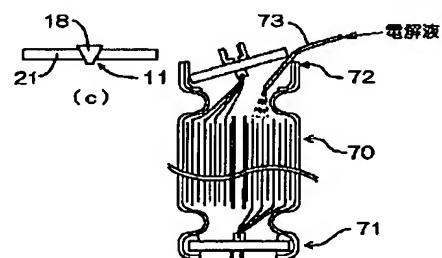


(a)

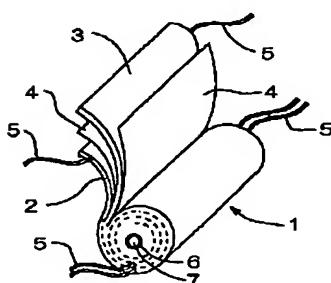


(b)

【図7】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H022 AA09 BB00 CC00 CC02 KK10
5H023 AA03 AS06 BB03 CC01 DD10
5H029 AJ03 AJ14 AK03 AL06 AL07
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ01 CJ07 CJ13
DJ04 DJ05 HJ19